

## ⑪ 公開特許公報 (A) 平3-269507

⑫ Int. Cl. 5

G 02 C	7/10
G 02 B	1/04
	1/10
	5/23
G 03 C	1/685

識別記号 庁内整理番号

Z	8807-2K
	7132-2K
	8106-2K
	7724-2K
	8910-2H

⑬ 公開 平成3年(1991)12月2日

審査請求 未請求 請求項の数 4 (全7頁)

⑭ 発明の名称 調光性プラスチックレンズ

⑮ 特 願 平2-70893

⑯ 出 願 平2(1990)3月20日

⑰ 発明者	間瀬 昇 次	大阪府大阪市中央区道修町3丁目5番11号	日本板硝子株式会社内
⑰ 発明者	大 谷 昇	大阪府大阪市中央区道修町3丁目5番11号	日本板硝子株式会社内
⑰ 発明者	吉 田 元 昭	大阪府大阪市中央区道修町3丁目5番11号	日本板硝子株式会社内
⑰ 出願人	日本板硝子株式会社	大阪府大阪市中央区道修町3丁目5番11号	
⑰ 代理人	弁理士 大野 精市	大阪府大阪市中央区道修町3丁目5番11号	

## 明細書

プラスチックレンズ。

## 1. 発明の名称

調光性プラスチックレンズ

## 2. 特許請求の範囲

1) プラスチックレンズ基材表面上に加熱硬化型ポリウレタンから成るプライマー層を設け、続いてシリコン系樹脂より成るハードコート層を設けるプラスチックレンズにおいて、前記加熱硬化型ポリウレタンがフォトクロミック物質を含有することを特徴とする調光性プラスチックレンズ。

2) 前記加熱硬化型ポリウレタンから成るプライマー層は、ブロック型ポリイソシアネートとポリオールを主成分とするプライマー用塗料にフォトクロミック物質を添加し、それを該プラスチックレンズ基材に塗布、加熱硬化処理することによって形成されるものである特許請求の範囲第1項記載の調光性プラスチックレンズ。

3) フォトクロミック物質はスピロナフトオキサジンである特許請求の範囲第1項記載の調光性

4) 前記プラスチックレンズ基材はN-置換フェニルマレイミド誘導体を含有するモノマー混合物をラジカル重合させて得られる重合体より成る特許請求の範囲第1項記載の調光性プラスチックレンズ。

## 3. 発明の詳細な説明

(産業上の利用分野)

本発明は、調光性を有するプラスチックレンズ、特に耐摩耗性、耐衝撃性、耐候性、耐薬品性、および被覆膜の付着性の優れ、かつ調光の応答速度の大きな調光性プラスチックレンズに関する。

## (従来の技術)

近年、眼鏡用の素材としてガラスに比べて軽いプラスチックが注目を浴びており、それを受けて高屈折率、低色収差のプラスチックレンズが数多く提供されているが、今日では、調光性能を有するプラスチックレンズも提供されている。調光性能を有するプラスチックレンズの製造法には3種

りの方法があり、1つ目はレンズ素材そのものにフォトクロミック物質を練り込んでおく方法、そして2つ目は、フォトクロミック物質を含有するハードコート膜（耐摩耗性膜）をレンズに表面にコーティングする方法、そして3つ目はレンズとハードコート膜の間の付着性改良用のアクリル樹脂系のプライマー層の中にフォトクロミック物質を含有させる方法である。

（発明が解決しようとする課題）

レンズにフォトクロミック物質を練り込んでおく方法は、レンズ表面がハードコート膜で覆われていることが多いため、空気中の酸素によるフォトクロミック物質の酸化劣化による調光性能の低下は小さいものの、調光性能を付与するためにフォトクロミック物質の多量使用を必要とするためのコストアップ、さらには調光の応答速度が遅くなるという問題点がある。

また、レンズにフォトクロミック機能を有するハードコート膜をコーティングする方法は、使用するフォトクロミック物質の量は少なくてすむが

、ハードコート膜が直接空気に触れるため、フォトクロミック物質が酸化による劣化を生じやすく、また、調光の応答速度が遅いという問題点がある。

さらに、コストアップとフォトクロミック物質の酸化劣化の問題点を解決する方法として提案された、レンズとハードコート膜の間にフォトクロミック物質を含有するアクリル樹脂系のプライマー層を設けるという方法も、やはり調光の応答速度が遅いという問題点がある。即ち、コストが低く、フォトクロミック物質の酸化劣化が少なく、調光の応答速度が速いという3つの条件を兼ね備えたレンズはまだない。

（課題を解決するための手段）

本発明者らは前記の問題点を解決するために脱脂検討を重ねた結果、プラスチックレンズ基材表面上にフォトクロミック物質を含有する加熱硬化型ポリウレタンから成るプライマー層を設け、統いてシリコン系樹脂より成るハードコート層を設けたプラスチックレンズが、調光の応答速度も速

く、フォトクロミック物質の酸化劣化も小さく、さらに使用するフォトクロミック物質の量も少なくてすむことを見いだした。

すなわち、本発明は、プラスチックレンズ基材表面上にフォトクロミック物質を含有する加熱硬化型ポリウレタンから成るプライマー層を設け、統いてシリコン系樹脂より成るハードコート層を設けることを特徴とするプラスチックレンズである。

以下、本発明をさらに詳細に説明する。

本発明では、プラスチックレンズ基材の種類は特に限定はされないが、CR-39レンズ、ポリカーボネート製のレンズ、N-置換フェニルマレイミド誘導体を含有するモノマー混合物をラジカル重合させて得られる重合体より成るプラスチックレンズが特に好ましく用いられる。N-置換フェニルマレイミド誘導体を含有するモノマー混合物をラジカル重合させる重合体の重合方法は通常のプラスチックレンズの重合方法としてよく知られており、単量体混合物をガラスモールドとエチレン

ー酢ビン共重合体製ガスケットにより組み立てられた鋳型中に流し込み、所定温度で所定時間加熱し、さらにガラスモールドから取り出した後所定温度で所定時間ポストキュアすることによりレンズが得られる。

本発明では、プライマー層を形成するために、ブロック型ポリイソシアネートとポリオールを主成分とし、さらにフォトクロミック物質を含有するプライマー用塗料をレンズに塗布し、加熱により硬化せしめる。ポリイソシアネートにはブロック型と非ブロック型があるが、本発明ではブロック型を使用することにより加熱硬化型ポリウレタンが生成される。ブロック型ポリイソシアネートとはイソシアネート基がブロッキング剤と呼ばれるものにより保護されたものである。もし非ブロック型ポリイソシアネートを用いた場合には、得られるポリウレタンは常温硬化型の熱硬化性ポリウレタンであり、これはポリオールの活性水素と非ブロック型イソシアネート基の反応が常温で進行するため、常温硬化型の熱硬化性ポリウレタン

塗料のボットライフが約1日と非常に短くなってしまうので好ましくない。これに対してブロック型ポリイソシアネートは、加熱してブロッキング剤が遊離することにより初めて活性水素と反応し得るため、常温でのボットライフは約2ヶ月と非常に長い。

ブロック型ポリイソシアネートの例としては、ヘキサメチレンジイソシアネート、イソホロンジイソシアネート、4,4'-ジシクロヘキシルメタンジイソシアネート、水添キシリレンジイソシアネートのそれぞれの数分子を種々の方法で結合させたアダクト、イソシアヌレート、アロファネート、ピュウレット、カルビジイミドをアセト酢酸、マロン酸、メチルエチルケトオキシム等でブロックしたものが挙げられる。また、ポリオールの例としては、水酸基を一分子内に複数個有したポリエステル、ポリエーテル、ポリカブラクトン、ポリカーボネート、ポリアルリレートが挙げられる。ブロック型ポリイソシアネートとポリオールの比率は、イソシアネート基と水酸基のモル比で0

8～1.25であり、特に0.85～1.2が好ましい。この比が0.8未満または1.25より大きいと硬化膜の架橋密度が小さすぎて本体レンズの耐衝撃性を低下させる。

フォトクロミック物質の例としては、スピロナフトオキサジン、5-クロロスピロナフトオキサジン、スピロフェナントロオキサジン、5-クロロスピロフェナントロオキサジン等のオキサジン系フォトクロミック物質が挙げられる。フォトクロミック物質の濃度は、ウレタン成分に対して1.0～5.0重量%、好ましくは2.0～4.0重量%である。1.0%よりも少ないと調光性能が劣り、1.0%を越えると塗膜の付着性が低下してくる。

また、これらのブロック型ポリイソシアネートとポリオールを反応させる際には硬化触媒が不可欠である。硬化触媒としては、三級アミン化合物、有機錫化合物、有機亜鉛化合物が好ましいが、例えば三級アミン化合物としては、トリエチルアミン、N,N,N',N'-テトラメチルプロピレンジアミン、N,N,N',N'-テトラメチルヘキサ

メチレンジアミン等を挙げることができ、有機錫化合物としては、オクチル酸錫、ジブチル錫ジアセテート、ジブチル錫ジラウレート等を挙げることができ、有機亜鉛化合物としては、オクチル酸亜鉛、ナフテン酸亜鉛等を挙げることができる。硬化触媒の濃度は、樹脂成分に対して0.1%～5%であり、好ましくは0.5%～2%である。0.1%未満では硬化させるのに長時間必要であり、作業性が悪い。

本発明においては、プライマー用塗料は通常は溶媒により希釈される。希釈に用いられる溶媒としてはアルコール類、ケトン類、エステル類、エーテル類が挙げられ、その他の公知の溶媒も使用が可能である。特に好ましくは、プロビレングリコールモノエチルエーテル、イソプロビルアルコール、シクロヘキサン、メチルイソブチルケトン、酢酸ブチル等であるが、これらは単独で用いても良いし、2種以上の混合溶媒としても良い。また、プライマー用塗料の中には、塗布性を改善するためのレベリング剤や、フォトクロミック物

質の耐候性向上のための光安定剤や酸化防止剤、赤外線吸収剤を添加することも可能である。

プライマー用塗料の塗布方法は、スピンコート法、ディッピング法等公知の方法であれば特に制限はない。また、レンズの表面は、必要に応じてアルカリ処理、プラズマ処理、紫外線処理等の前処理を行っておくことが好ましい。

プライマー層を形成するには、プライマー用塗料をレンズに塗布した後、100℃～140℃、好ましくは110℃～130℃で加熱することが必要である。100℃より低い温度ではブロック型ポリイソシアネートのブロッキング剤が遊離しないため硬化反応が進行しない。また、140℃よりも高い温度ではレンズが変形する。硬化に必要な時間は、加熱する温度によって異なるが、15分～90分である。プライマー層としての必要な膜厚は、1μm～10μm、好ましくは2μm～8μmである。1μmより薄いと調光性能が著しく劣り、10μmよりも厚いと面精度が低下する。

本発明では、前記のポリウレタンプライマー層上に好ましくはシリコン系樹脂より成るハードコート層を設ける。ハードコート層の形成に用いるハードコート剤はシリコン系であれば何でもよいが、紫外線硬化型のハードコート剤はフォトクロミック物質の劣化を誘発するため、避けた方がよい。シリコン系樹脂を用いる場合は、メラミン系、アクリル系の樹脂よりも硬いハードコート層が得られるので好ましい。ハードコート層の硬さをそれほど重視しないのであればメラミン系、アクリル系でも差し支えない。また、ハードコート剤の塗布法はディビング法、スプレー法、スピンドル法など一般に実施されている方法であればどのような方法でもよいが、作業性を考慮すればディビング法が最も適している。ハードコート剤を塗布した後、加熱硬化、エレクトロンビーム硬化というようなそのハードコート剤の硬化手段に応じた方法で硬化処理を行い、プラスチックレンズ表面のポリウレタンプライマー層上にハードコート層を形成する。硬化後のハードコート層の好ましい厚みは

2~5μmである。

また、本発明では、シリコン系ハードコート層上にさらに単層または多層の反射防止膜を設けることも可能である。反射防止膜形成に用いる物質としては、金属、金属または半金属の酸化物、フッ化物等が挙げられ、SiO<sub>2</sub>、ZrO<sub>2</sub>等の金属酸化物、MgF<sub>2</sub>等のフッ化物が代表的な例である。単層または多層の反射防止膜を形成させる方法としては、真空蒸着法、スパッタリング法、イオンプレーティング法、イオンビームアシスト法等が挙げられる。

さらに、本発明では、染色可能なハードコート剤、例えば「c-339」（日本エーアールシー株式会社製）を用いれば、ハードコート層の上からレンズを後染色できる。染色は、通常のレンズと同様に、加温した染料液の浴にハードコート層を有するレンズを浸漬することにより行う。

#### （作用、効果）

本発明によれば、プラスチックレンズとハードコート層の間にフォトクロミック物質を含有する

加熱硬化型ポリウレタンから成るプライマー層が設けられている。もしプライマー層としてアクリル樹脂系を用いる場合にはアクリル樹脂系のプライマー層の高分子構造が剛直であるために、光が照射されたときフォトクロミック物質の反応の速度が小さく、従って闇光の応答速度が遅くなるけれども、本発明の加熱硬化型ポリウレタンから成るプライマー層の高分子構造は柔軟性を有するため、光が照射されたときフォトクロミック物質の反応の速度が大きく、闇光の応答速度も速くなり、かつフォトクロミック物質の酸化劣化も小さく、さらに使用するフォトクロミック物質の量も少なくてすむ。さらに、本発明によれば、必要に応じて、ハードコート層を形成した後にその上に反射防止膜を設けたり、染色することも可能である。

#### （実施例）

以下、本発明の実施例を説明するが、本発明がこれらによって限定されることはない。

なお、複数の膜を有するプラスチックレンズの

性能評価は次の方法で行った。

#### 1) 膜の付着性

膜の付着性を評価するためにクロスカットテープテストを次の方法で実施した。即ち、膜を有するレンズの表面をカッターで1mm角のゴバン目(100個)に切傷をつけ、その上にセロハンテープを貼付けた後、そのセロハンテープを勢いよく引き剥し、レンズから剥ぎ取られずに残っている膜のゴバン目の数(m)を数えた。そして、結果を「m/100」のように表した。「100/100」はクロスカットテープテストの結果、膜が全く剥がれなかったことを示している。

#### 2) 耐摩耗性

プライマー層、ハードコート層を有するプラスチックレンズを#0000のスチールワールで摩擦して傷のつきにくさを調べ、次のように判定した。

A: 強く摩擦しても傷がつかない

B: 強く摩擦すると少し傷がつく

C: 弱い摩擦でも傷がつく

## 3) 調光性能

強度が  $2 \text{ mW}/\text{平方 cm}$  の長波長の紫外光を、プライマー層、およびハードコート層を有するレンズに照射して、レンズを通しての明るさを照度計で測定し、次のデータを求めた。

1. 発色時間：紫外光を照射してから、照度が最低になるまでの時間

2. 発色速度：最低照度の、発色していない時の照度に対する割合

3. 消色時間：紫外光の照射を止めてから、照度がもとに戻るまでの時間

## 4) 調光性能の耐候性

プライマー層、ハードコート層を有するプラスチックレンズを、促進耐候テストとしてフェードメーター（スガ試験機（株）製）に200時間かけ、その後の調光性能を調べた。

## 実施例1

## (1) プラスチックレンズ基材の製造

2-クロロフェニルマレイミド20重量部、2,2-ビス(3,5-ジプロモ、4-メタクリ

ロイルオキシエトキシフェニル)プロパン20重量部、トリプロモフェニルメタクリレート30重量部、ジアリルイソフタレート25重量部、n=4のポリエチレングリコールジメタクリレート5重量部、紫外線吸収剤として2-(2-ヒドロキシ-3',5'-ジターシャリーブチルフェニル)-2-クロロベンゾトリアゾール1重量部と、ラジカル重合開始剤として、2-ブチルバーオキシ(2-エチルヘキサノエート)2重量部から成る混合液を、ガラスモールドとエチレン-酢ビ共重合体製ガスケットにより組み立てられた鋳型中に流し込み20時間かけて40°Cから120°Cまで加熱した。レンズをガラスモールドから取り出し120°Cで1時間ポストキュアした。得られたレンズは内部歪のない光学用のプラスチックレンズとして良好なものであった。以下において、これをプラスチックレンズ基材として用いた。

## (2) プライマー用組成物の調製および塗布硬化

市販のポリアクリレートタイプのポリオール「

デモスフェンA-565」（住友化学工業（株）製）17.2重量部、市販のプロック形ポリイソシアネート「BL-3175」（住友化学工業（株）製）14.17重量部、硬化触媒としてジブチルジラウレート0.19重量部、レベリング剤として市販の7,7-二メチルイソブチルケトン26.37重量部、メチルイソブチルケトン26.37重量部、フォトクロミック物質としてスピロナフトオキサン5.66重量部から成る混合物を均一な状態になるまで十分に攪拌し、これをプライマー組成物とした。

このプライマー組成物を、前処理としてアルカリ処理を行った(1)で得られたプラスチックレンズ基材上に浸漬法（引き上げ速度20cm/min）にて塗布した。塗布したレンズは室温にて15分間風乾させた後、120°Cで60分間加熱処理して厚みが約3μmのハードコート層を硬化させた。

## (3) シリコン系ハードコーティング剤の塗布

## 硬化

市販のシリコン系ハードコート剤「C-339」（日本エー・アール・シー（株）製）を、(2)で得られたプライマー層を有するプラスチックレンズ基材のプライマー層上に浸漬法（引き上げ速度20cm/min）にて塗布した。塗布したレンズは室温にて15分間風乾させた後、120°Cで60分間加熱処理して厚みが約3μmのハードコート層を硬化させた。

このようにして得られた複合膜を有するプラスチックレンズは、表-1に示す試験結果から明らかのように、膜の付着性、耐摩耗性も大であり、発色消色速度も大きい優れた調光性能を示し、その耐候性も優れたものであった。またこのレンズを茶色染料「ブラックスブラウンD」（株式会社服部セイコー製）を水に2重量%の濃度で分散させた90°Cの染料浴中に約10分浸漬したところ、レンズは紫色に着色した。

## 実施例2

市販のポリオール「デモスフェンA-565」23.26

重量部、市販のブロック型ポリイソシアネート「*N,N'-MD-550*」(大日本イカ化成工業(株)製) 2.3  
9.6 重量部、硬化触媒としてジブチル酸ジラウレート 0.19 重量部、レベリング剤として市販の*7,7'-メチレンビス(4-アミノ-2-ヒドロキシブチル)ジシアミン* 0.05 重量

量部、溶媒としてエチルセロソルブ 1.3、4.4 重量部、メタクリル酸トリエチル 2.3、4.4 重量部、フォトクロミック物質としてスピロナフタジン 5.66 重量部から成る混合物を均一な状態になるまで十分に攪拌し、これをプライマー組成物とした。このプライマー組成物を用いた以外はすべて実施例1と同様にして複合膜を有するプラスチックレンズを作製し、実施例1と同様にして試験を行った。試験結果は表-1に示す。

#### 実施例3

プラスチックレンズとしてCR-39レンズを用いた以外はすべて実施例1と同様にして複合膜を有するプラスチックレンズを作製し、実施例1と同様にして試験を行った。試験結果は表-1に示す。

#### 実施例4

プラスチックレンズとしてCR-39レンズを用いた以外はすべて実施例2と同様にして複合膜を有するプラスチックレンズを作製し、実施例1と同様にして試験を行った。試験結果は表-1に示す。

#### 実施例5

シリコン系ハードコート剤に市販の「TS-56-H」(徳山曹達(株)製)を用い、硬化条件を130℃-60分とした以外はすべて実施例1と同様にして複合膜を有するプラスチックレンズを作製し、実施例1と同様にして試験を行った。試験結果は表-1に示す。

#### 実施例6

シリコン系ハードコート剤に市販の「TS-56-H」(徳山曹達(株)製)を用い、硬化条件を130℃-60分とした以外はすべて実施例2と同様にして複合膜を有するプラスチックレンズを作製し、実施例1と同様にして試験を行った。試験結果は表-1に示す。

#### 比較例1

スピロナフタジン 3.85 重量部から成る混合物を均一な状態になるまで十分に攪拌し、これをプライマー組成物とした。このプライマー組成物を用いた以外はすべて実施例1と同様にして複合膜を有するプラスチックレンズを作製し、実施例1と同様にして試験を行った。試験結果は表-1に示す。

#### (1) グリシジルメタクリレート (8.0 重量部) - ヒドロキシエチルメタクリレート (2.0 重量部) コポリマー溶液の調製

エチルセロソルブ 1.40 g にグリシジルメタクリレート 4.8 g、ヒドロキシエチルメタクリレート 1.2 g と AIBN 0.3 g を加え、静かに攪拌しながら温度を 90℃まで上昇させる。その間絶えず窒素を吹き込みつつ約 4 時間維持する。得られた溶液は淡黄色の粘度 1.10 cps 程度の液体となり、グリシジルメタクリレートとヒドロキシエチルメタクリレートのコポリマーが形成されていた。

#### (2) プライマー用組成物の調製およびレンズの作製

前述のグリシジルメタクリレートを含有するコポリマー 6.4.1 重量部、硬化触媒として *N,N'-ジメチル-1,3-プロパンジアミン* 0.1 重量部、レベリング剤として市販の*7,7'-メチレンビス(4-アミノ-2-ヒドロキシブチル)ジシアミン* 「*7,7'-M-FC-430*」 0.01 重量部、溶媒としてエチルセロソルブ 3.1.9 重量部、フォトクロミック物質とし

表-1

	膜の付性	耐耗性	発色時間(秒)		発色度		消色時間(秒)		
			初期	2 <sub>1</sub> - <sub>2</sub>	初期	2 <sub>1</sub> - <sub>2</sub>	初期	2 <sub>1</sub> - <sub>2</sub>	
実施例	1	100/100	A	16	17	43%	48%	31	30
	2	100/100	A	17	19	45%	49%	29	32
	3	100/100	A	18	16	47%	50%	33	31
	4	100/100	A	17	17	41%	47%	32	34
	5	100/100	A	20	17	40%	44%	30	30
	6	100/100	A	18	19	42%	45%	31	29
比較例 1	100/100	A	62	59	41%	45%	97	96	

特許出願人 日本板硝子株式会社

代理人弁理士 大野精市



Japanese Kokai Patent Application No. Hei 3[1991]-269507

---

Translated from Japanese by the Ralph McElroy Company, Custom Division  
P.O. Box 4828, Austin, TX 78765 USA

Code: 102-14920

## JAPANESE PATENT OFFICE

## PATENT JOURNAL

KOKAI PATENT APPLICATION NO. HEI 3[1991]-269507

Int. Cl.<sup>5</sup>: G 02 C 7/10  
G 02 B 1/04  
1/10  
5/23  
G 03 C 1/685

Sequence Nos. for Office Use: 8807-2K  
7132-2K  
8106-2K  
7724-2K  
8910-2H

Application No.: Hei 2[1990]-70893

Application Date: March 20, 1990

Publication Date: December 2, 1991

No. of Inventions: 4 (Total of 7 pages)

## LIGHT ADJUSTING PLASTIC LENS

Inventors: Shoji Mase  
Nippon Itagarasu K.K.,  
3-5-11, Doshi-cho, Chuo-  
ku, Osaka

Noboru Otani  
Nippon Itagarasu K.K.,  
3-5-11, Doshi-cho, Chuo-  
ku, Osaka

Motoaki Yoshida  
Nippon Itagarasu K.K.,  
3-5-11, Doshi-cho, Chuo-  
ku, Osaka

Applicant: Nippon Itagarasu K.K.,  
3-5-11, Doshu-cho, Chuo-  
ku, Osaka

Agent: Seiichi Ohno, patent  
attorney

[There are no amendments to this patent.]

Claims

1. Light adjusting plastic lens with the following characteristics: in a plastic lens composed of a base material of plastic lens, a primer layer consisting of thermosetting polyurethane is placed over the base material and is further covered with a hard coat layer consisting of a silicone resin; the thermosetting polyurethane contains a photochromic substance.

2. Light adjusting plastic lens described in Claim 1 of the patent application in which the aforementioned primer layer composed of the thermosetting polyurethane is prepared by adding a photochromic substance to the primer paint with the main components being a block [polymer] polyisocyanate and a polyol, followed by coating the paint over the base material of the plastic lens and curing by heating.

3. Light adjusting lens described in Claim 1 in which the photochromic substance is spironaphthoxazine.

4. Light adjusting lens described in Claim 1 in which the base material of plastic is composed of a polymer obtained by

radical polymerization of a monomer mixture containing a N-substituted phenylmaleimide derivative.

#### Detailed explanation of the invention

##### Industrial application field

This invention is concerned with a plastic lens that can adjust the transmitted light, especially a plastic lens with excellence in resistance to abrasion, resistance to impact, resistance to weathering, resistance to chemicals and adhesiveness of the covering film, as well as a high rate of response in light adjustment.

##### Conventional technology

Recently, attention has been focused on plastic, which is lighter than glass, as a material for spectacles; in response, many types of plastic lenses have been offered with high indices of refraction and low color aberration. At present, plastic lenses that can adjust light transmission are offered. Three methods are known for producing plastic lenses that can adjust the light: the first is to incorporate the photochromic substance in the material of the lens itself; the second is to coat the surface of the lens with a hard coat film (abrasion resistant film) containing a photochromic substance; and the third is to incorporate a photochromic substance in the acrylate resin primer inserted, with the aim of improving adhesiveness, between the hard coat layer and the lens.

### Problems this invention is to solve

In the method of incorporating the photochromic substance in the lens, there are the problems of a slow response for light adjustment and a high cost resulting from the large amount of photochromic substance required for light adjustment, despite the fact that less deterioration of light adjustment capability due to oxidation of photochromic substance by oxygen in air occurs because the lens is covered with a hard coat film most of the time.

In the second method, in which the hard coat film with a photochromic function is coated over the lens, there are problems of easy deterioration of the photochromic substance due to oxidation because the hard coat film is directly exposed to the air and a slow response speed for light adjustment.

In the method of inserting a primer coat of resin containing a photochromic substance between the lens and the hard coat layer, which was proposed as a solution for the problem of oxidative deterioration of the photochromic substance cited above and the problem of cost, there remains the problem of slow response speed for light adjustment. In short, no lens has been devised satisfying the three conditions of low cost, freedom from oxidative deterioration of the photochromic substance and the rapid responsive in light adjustment.

### Methods to solve the problems

After intensive studies to solve the aforementioned problems, we discovered that the requirements of rapid response

for light adjustment, freedom from oxidative deterioration of the photochromic substance and the required small amount of photochromic substance could be fulfilled by a plastic lens produced by covering the surface of the base material of plastic lens with a primer layer of thermosetting polyurethane containing a photochromic substance which is further covered by a hard coat layer composed of a silicone resin.

This invention offers a plastic lens characterized by the production method of covering the surface of the base material of the plastic lens with a primer layer of thermosetting polyurethane containing a photochromic substance, which is further covered by a hard coat layer composed of a silicone resin.

This invention is now explained in detail.

As for the type of the base material of the plastic lens of this invention, there is no particular restriction. However, it is preferable to use a CR-39 lens, a polycarbonate lens and a lens composed of a polymer obtained by radical polymerization of a monomer mixture containing a N-substituted phenylmaleimide derivative. The conventional polymerization method of a plastic lens has been radical polymerization of a monomer mixture containing a N-substituted phenylmaleimide derivative in which the monomer mixture is poured into a mold prepared with a glass mold and an ethylene-vinyl acetate copolymer gasket to be heated at a prescribed temperature for a prescribed period. The plastic lens is taken out of the mold followed by a procedure of postcuring at a certain temperature for a certain period to obtain the lens.

In this invention, the primer paint is prepared with a block polyisocyanate and a polyol as the main components, with the

addition of a photochromic compound. The paint is coated over the lens and hardened by heating. There are two types of polyisocyanates, block and nonblock. In this invention, a block polyisocyanate is used to form the thermosetting polyurethane. In the block polyisocyanate, the isocyanate group is protected by an agent called a blocking agent. If a nonblock polyisocyanate is used, one obtains a thermosetting polyurethane of the normal temperature type because the reaction is carried out at the normal temperature between the active hydrogen of polyol and the isocyanate group of the nonblock type, so that the pot life is as short as 1 day for the paint of a thermosetting polyurethane of normal temperature hardening type. On the other hand, heating initiates the reaction between active hydrogen and the isocyanate group liberated by heating in a block polyisocyanate, so that the pot life is as long as 2 months at the normal temperature.

As the block polyisocyanate, one can cite the adduct prepared by the combination of a few molecules of hexamethylene diisocyanate, isophorone diisocyanate, 4,4'-dicyclohexylmethane diisocyanate and hydrated xylylene diisocyanate; products of block isocyanurate, allophanate, biuret and carbidiimide with acetoacetic acid, malonic acid and methylethyl ketooxime. As the polyol, one can cite polyester, polyether, polycaprolactone, polycarbonate and polyallylates containing multiple hydroxy groups in a molecule. The ratio between block polyisocyanate and polyol must be such that the molar ratio between the isocyanate groups and hydroxy groups is 0.8-1.25, preferably 0.85-1.2. If this ratio is less than 0.8 or more than 1.25, the crosslinking density becomes so small in the hardened membrane that the impact strength is reduced for the lens.

As examples of the photochromic substance, one can cite oxazine type photochromic substances such as spironaphthooxazine, 5-chlorospironaphthoxazine, spirophenanthrooxazine and 5-chlorospironphenanthrooxazine. The concentration of the photochromic substance is 10-50 wt%, preferably 20-40 wt%, with respect to the urethane component. If the content is less than 10%, the light adjustment is impoverished; if it is more than 10% [sic; 50%], the adhesiveness of the coated membrane is reduced.

In the reaction between the block polyisocyanate and the polyol, the presence of a curing catalyst is indispensable. It is preferable to use tertiary amine compounds, organic tin compounds and organic zinc compounds as the curing catalyst. As a tertiary amine, one can cite triethylamine, N,N,N',N'-tetramethylpropyleneamine and N,N,N',N'-tetramethylhexamethylenediamine. As an organic tin compound, one can cite tin octanoate, dibutyltin diacetate, and dibutyltin dialurate. As an organic zinc compound, one can cite zinc octanoate and zinc naphthenate. The concentration of the curing catalyst is 0.1-5%, preferably 0.5-2%, with respect to the resin component. If the content is less than 0.1%, a long time is required for curing, reducing the work efficiency.

In this invention, the primer paint is usually diluted with a solvent. As the solvent used for dilution, one can cite alcohols, ketones, esters and ethers. Also other commonly known solvents can be used. Especially preferable are propylene glycol monoethyl ether, isopropyl alcohol, cyclohexanone, methylisobutyl ketone and butyl acetate. These can be used alone or in combination of two or more. In the primer paint, it is possible to add a leveling agent to improve the coating property and a

light stabilizer, antioxidant or IR absorber for improved weathering property of the photochromic substance.

The coating of the primer paint can be carried out by any commonly known method such as spin coating or dipping, without any particular restriction. The lens surface can be pretreated with alkali, plasma or UV light, if necessary.

In formation of the primer layer, it is necessary to coat the lens with the primer paint followed by heating at 100-140°C, preferably at 110-130°C. If the temperature is below 100°C, the curing reaction does not proceed because the blocking agent is not removed from the block polyisocyanate; if the temperature is above 140°C, distortion is induced in the lens. The time required for curing is dependent on the temperature but is usually 15-90 min. The thickness of the primer layer is 1-10  $\mu\text{m}$ , preferably 2-8  $\mu\text{m}$ . If the thickness is less than 1  $\mu\text{m}$ , the light adjustment is markedly reduced; if it is thicker than 10  $\mu\text{m}$ , the planar accuracy is reduced.

In this invention, a hard coat layer composed of silicone resin is formed over the polyurethane primer layer. The hard coat material used for the hard coat layer could be any, as long as it is of the silicone type. However, a hard coat material of the UV curing type must be avoided since there is a danger of inducing deterioration of the photochromic substance. It is preferable to use a silicone resin because the hard coat layer obtained therefrom is harder than those obtained from melamine and acrylate resins. If the thickness of the hardcoat layer is not of concern, one can use a melamine or acrylate resin. The hard coat layer can be coated by any convention method such as dipping, spraying and spin coating, but from the viewpoint of

work efficiency, dipping is most appropriate. After coating with the hard coat material, the hard coat layer is formed over the urethane primer layer on the surface of the plastic lens by the curing method appropriate to the hard coat material, such as curing by heat or electron-beam curing. The preferable thickness of the hard coat layer is 2-5  $\mu\text{m}$  after curing.

It is possible to install a film to prevent reflection in a single or multiple layers over the silicone hard coat layer in this invention. As the material for the film to prevent reflection, one can use metal, oxides or fluorides of metal or semimetals. Representative examples are metal oxides such as  $\text{SiO}_2$  and  $\text{ZrO}_2$ , and fluorides such as  $\text{MgF}_2$ . As the method of forming the single or multiple layer of the film for reflection prevention, one can cite vacuum deposition, sputtering, ion plating and ion beam assisted methods.

In this invention, it is possible to post-stain the lens on top of the hard coat layer by using a stainable hard coat material such as "C-339" (Nippon ARC K.K.). Staining is carried out by soaking the lens with the hard coat layer in a heated solution of dye, similarly to the process for a conventional lens.

#### Function and effects

In this invention, between the plastic lens and the hard coat layer a primer layer composed of a thermosetting polyurethane containing a photochromic substance is inserted. If an acrylate resin is used for the primer layer, the response

speed of the photochromic substance is slow when light is irradiated because the polymer structure is rigid due to the acrylate resin. Hence, the response is slow in light adjustment. However, the primer layer of this invention, composed of a thermosetting polyurethane, has a polymer structure with sufficient softness so that the speed of response of the photochromic substance is high after light irradiation, resulting in fast light adjustment. In addition, oxidative deterioration is less severe with a small amount of photochromic substance. Furthermore, in this invention, it is possible to install a film for preventing reflection over the hard coat layer and to stain the hard coat layer, if necessary.

#### Application examples

This invention is next explained with application examples. However, the invention is not limited by these examples.

Evaluation was carried out on a lens with several films by the method described below.

##### 1) Adhesiveness of the film

A cross-cut tape test was performed; for evaluation of the adhesiveness of the film as follows. The surface of the lens with the films was cut with a cutter in lines at right angles so that 100 squares were produced with sides of 1 mm. Scotch tape was adhered over the cut surface and the tape was rapidly peeled off. The number ( $m$ ) of squares intact in the film was counted and the result was expressed as  $m/100$ . For example, the result of

"100/100" indicated that the membrane was not peeled off at all in the cross-cut tape test.

2) Resistance to abrasion

Plastic lenses with a primer layer and hard coat layer were scratched with #0000 steel wool for evaluation of surface abrasion as follows.

- A: no scratch mark after strong application
- B: slight scratch mark after strong application
- C: scratch marks were produced after weak application

3) Light adjustment

A lens with a primer layer and hard coat layer was irradiated with near-UV light at an intensity of  $2 \text{ mW/cm}^2$  and the intensity of transmitted light was measured with a photometer to obtain the following data:

1. Color development time: duration from the start of irradiation until the time when the minimum light transmission was attained;
2. Color concentration: ratio between the minimum light transmission and the light transmission without color development;
3. Color extinction time: duration from the cessation of UV irradiation until the time when the light transmission returned to the original.

## 4) Weathering characteristics of light adjustment

A plastic lens with a primer layer and hard coat layer was treated by a Fade-Ometer (Suga Shikenki K.K.) for 200 h as an accelerated weathering test for light adjustment capability.

Application Example 1

## (1) Production of the base material of the plastic lens

A solution mixture composed of 20 parts by weight of 2-chlorophenylmaleimide, 20 parts by weight of 2,2-bis(3,5-dibromo-4-methacryloyloxyethoxyphenyl)propane, 30 parts by weight of tribromophenyl methacrylate, 25 parts by weight of diallyl isophthalate, 5 parts by weight of polyethylene glycol dimethacrylate with  $n = 4$ , 1 part by weight of UV absorbent, 2-(2'-hydroxy-3',5'-ditert-butylphenyl)-2-chlorobenzotriazole-1, and 2 parts by weight of a radical polymerization initiator, t-butylperoxy(2-ethyl hexanoate) was inserted in a mold constructed of a glass mold and a gasket of ethylene-vinyl acetate copolymer followed by heating from 40-120°C for 20 h. A post-curing procedure was carried out at 120°C for 1 h on the lens taken out from the glass mold. The lens thus obtained was excellent as an optical lens, without internal strain. We used this lens as the base material of the plastic lens.

## (2) Preparation of the primer product, coating and curing

17.2 parts by weight of a commercial polyacrylate polyol "Desmophen A-565" (Sumitomo Bayer Urethane K.K.), 14.17 parts by weight of a commercial block polyisocyanate "BL-3175" (Sumitomo Bayer Urethane K.K.), 0.19 part by weight of dibutyltin dilaurate

as the curing catalyst, 0.05 part by weight of a commercial fluorine leveling agent "Florad FC-430" (Sumitomo 3M K.K.), 26.37 parts by weight of cyclohexanone and 26.37 parts by weight of methylisobutyl ketone as the solvent and 5.66 parts by weight of spironaphthoxazine as the photochromic substance were mixed and stirred until homogeneous to obtain the primer product.

This primer product was coated over the plastic lens base material obtained in (1) pretreated with alkalki by soaking (drawing rate 20 cm/min). The coated lens was dried in air at room temperature for 15 min and was then heat treated at 120°C for 45 min for curing the primer to form a primer layer 2.5  $\mu\text{m}$  thick over the lens.

### (3) Coating and curing of silicone hard coat material

The commercial hard coat material "C-339" (Nippon ARC K.K.) was coated over the primer layer of the plastic lens base material with the primer layer obtained in (2) by soaking (drawing rate 20 cm/min). The coated lens was dried in air at room temperature for 15 min and was then heat treated at 120°C for 60 min for curing the hard coat layer to form the hard coat layer about 3  $\mu\text{m}$  thick.

The plastic lens with the complex film thus obtained had excellent properties, as shown by the test results in Table I, such as adhesiveness of the films, high abrasion resistance, light adjustment with high speed for color development, as well as extinction and weathering. The lens acquired the hue of purple; when the lens was soaked at 90°C for about 10 min in a solution in which the brown dye "Blacks Brown D" (Hattori Seiko K.K.) was dissolved in water at 2 wt%.

Application Example 2

23.26 parts by weight of commercial polyol "Desmophen A-565," 23.96 parts by weight of the commercial block polyisocyanate "Parnock [transliteration] D-550" (Dai Nippon Inki Kagaku Kogyo K.K.), 0.19 part by weight of dibutyltin dilaurate as the curing catalyst, 0.05 part by weight of the commercial fluorine leveling agent "Florad FC-430," 13.44 parts by weight of cyclohexanone and 23.44 parts by weight of methylisobutyl ketone as the solvent and 5.66 parts by weight of spironaphthoxazine as the photochromic substance were mixed and stirred sufficiently to homogeneity to prepare the primer product. A lens with a complex film was produced, similarly to in Application Example 1, except using this primer product. Tests were carried out similarly to in Application Example 1. The results are shown in Table I.

Application Example 3

A plastic lens with a complex film was prepared similarly to in Application Example 1, except using Cr-39 as the plastic lens; tests were performed similarly to in Application Example 1. The results are shown in Table I.

Application Example 4

A plastic lens with a complex film was prepared similarly to in Application Example 2, except using CR-39 as the plastic lens; tests were performed similarly to in Application Example 1. The results are shown in Table I.

Application Example 5

A plastic lens with a complex film was prepared similarly to in Application Example 1, except using the commercial product "TS-56-H" (Tokuyama Soda K.K.) as the silicone hard coat agent and employing the curing conditions of 130°C for 60 min. Tests were performed similarly to in Application Example 1 and the results are shown in Table I.

Application Example 6

A plastic lens with a complex film was prepared similarly to in Application Example 2, except using the commercial product "TS-56-H" (Tokuyama Soda K.K.) as the silicone hard coat agent and employing the curing conditions of 130°C for 60 min. Tests were performed similarly to in Application Example 1 and the results are shown in Table I.

Comparative Example 1

- (1) Preparation of glycidyl methacrylate (80 parts by weight) hydroxyethyl methacrylate (20 parts by weight) copolymer

48 g of glycidyl methacrylate, 12 g of hydroxyethyl methacrylate and 0.3 g of AIBN were added to 140 g of ethyl Cellosorb and while the mixture was stirred quietly, the temperature was raised to 90°C. This process was continued for about 4 h while nitrogen was blown into the mixture. The solution obtained was a pale yellow liquid with a viscosity of

110 cP with the formation of the copolymer of glycidyl methacrylate and hydroxyethyl methacrylate.

(2) Preparation of the primer product and production of the lens

64.1 parts by weight of the aforementioned copolymer containing glycidyl methacrylate, 0.1 part by weight of N,N-dimethyl-1,3-propanediamine as the curing catalyst, 0.01 part by weight of the commercial fluorine leveling agent "Florad FC-430," 31.9 parts by weight of ethyl Cellosorb as the solvent and 3.85 parts by weight of spironaphthoxazine as the photochromic substance were mixed and stirred sufficiently to homogeneity to obtain a primer product. A plastic lens was produced similarly to in Application Example 1, except using this primer product instead. Tests were performed similarly to in Application Example 1. The results are shown in Table I.

Table I

① 実 例	③ 模の 付着性	耐 摩耗性 ④	発色⑤		発色⑥		消色⑦	
			初期	75%	初期	75%	初期	75%
1	100/100	A	16	17	43%	48%	31	30
2	100/100	A	17	19	45%	49%	29	32
3	100/100	A	18	16	47%	50%	33	31
4	100/100	A	17	17	41%	47%	32	34
5	100/100	A	20	17	40%	44%	30	30
6	100/100	A	18	19	42%	45%	31	29
② 比較例 1	100/100	A	62	59	41%	45%	97	96

Key: 1 Application Example  
2 Comparative Example  
3 Adhesiveness of film  
4 Resistance to abrasion  
5 Time for color development (sec)  
6 Initial  
7 After fading  
8 Concentration of color  
9 Time for color extinction (sec)

**THIS PAGE BLANK (USPTO)**